

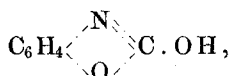
verlaufenden Oxydationsprocess fast quantitativ in jene Säure umgewandelt wird. Zugleich bildet die Umwandlung der Gluconsäure in normales Caprolacton aber auch eine wesentliche Stütze der eingangs erwähnten, von Fittig aufgestellten Constitutionsformel.

München, den 25. Mai 1884.

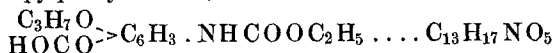
### 320. Oskar Widman: Ueber die Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf die Amidooxypropylbenzoësäure.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

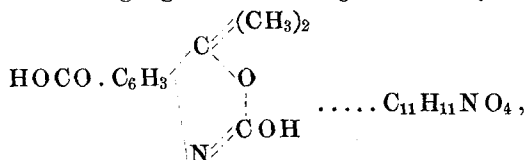
Wenn die Amidooxypropylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid gekocht wird, entsteht, wie ich in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> gezeigt habe, eine Base, Methylcumazonsäure genannt. In voller Uebereinstimmung mit dieser Reaktion wird die mit der Methylcumazonsäure analoge Verbindung Aethenylamidophenol gebildet, wenn das Orthoamidophenol mit Essigsäureanhydrid behandelt wird<sup>2)</sup>. Nun hat Groenvik<sup>3)</sup> schon 1875 das Orthoamidophenol mit Chlorameisensäureäther behandelt und dabei ein Oxyphenylurethan,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , erhalten, das bei der Destillation Alkohol abgibt und in eine Verbindung übergeht, die er zwar als »Oxycarbanil« auffasst, die aber, wie Kalckhoff<sup>4)</sup> neuerdings nachgewiesen hat, als ein Oxycarbamidophenol,



aufgefasst werden muss. Man könnte darum erwarten, durch die Behandlung der Amidooxypropylbenzoësäure mit Chlorameisensäureäther ein Oxypropylphenylurethan,



zu erhalten, das durch geeignete Behandlung dann in Oxycumazonsäure,



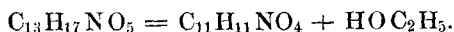
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2576.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1524.

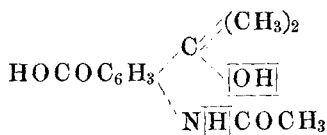
<sup>3)</sup> E. Grönvik, An Chlorkolsyreethers inverkau på Amidophenol, Helsingfors 1875.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVI, 1828.

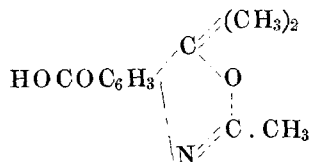
möglicher Weise übergeführt werden könnte, zwar nicht durch Destillation, vielleicht aber durch Einwirkung von Salzsäure nach der Gleichung:



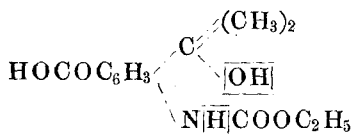
In dieser Absicht habe ich die Einwirkung von Chlorameisensäure-äther auf Amidooxypropylbenzoësäure untersucht. Es hat sich indessen gezeigt, dass das Oxypropylcarboxylphenylurethan bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff nicht in Oxy cumazonsäure übergeht, wie man es erwarten konnte, nicht nur zufolge der eben erwähnten Analogie mit Oxyphenylurethan, sondern auch zufolge der Analogie mit der Acetamidooxypropylbenzoësäure, die sehr leicht bei der Behandlung mit Salzsäure Methyl cumazonsäure giebt:



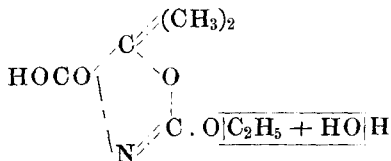
Acetamidooxypropylbenzoësäure.



Methyl cumazonsäure.

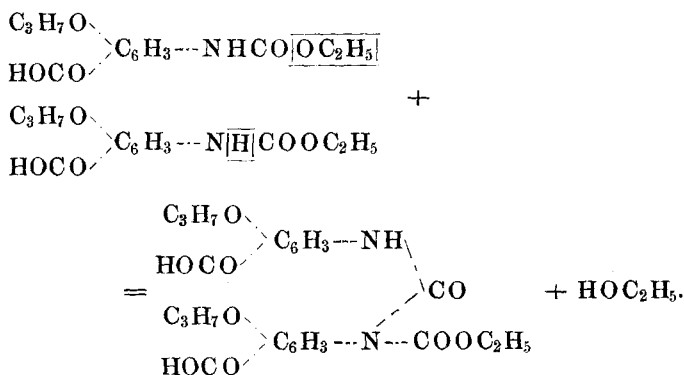


Oxypropylcarboxylphenylurethan.

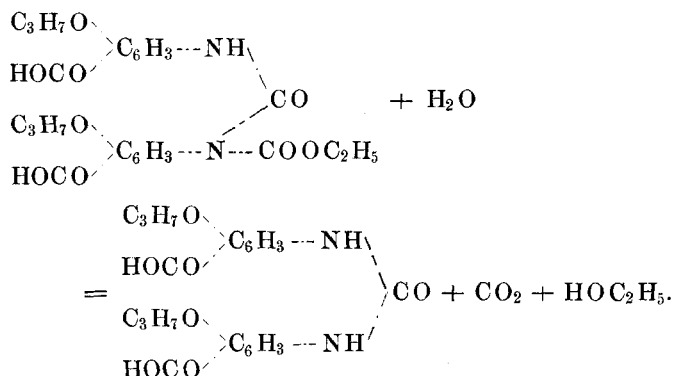


(Oxy cumazonsäure).

Die Reaktion verläuft in der That so, dass der Chlorwasserstoff freilich ein Molekül Alkohol, nicht aber aus einem, sondern aus zwei Molekülen Urethan abspaltet, so, dass in erster Linie ein Dioxypropyl-dicarboxyldiphenylallophansäureäthyläther gebildet wird:



Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlorwasserstoff wird 1 Molekül Wasser aufgenommen, indem Kohlensäure und Alkohol abgeschieden wird und die Reaktion einen Dioxypropyldicarboxyldiphenylharnstoff giebt:



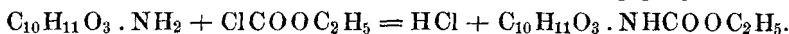
#### Oxypropylcarboxylphenylurethan.

Wenn reine Amidooxypropylbenzoësäure mit einem Ueberschuss von Chlorameisensäureäther übergossen wird, tritt keine sichtbare Reaktion, nicht einmal bei Gegenwart von Zinkstaub ein. Wird das Gemisch einige Augenblicke zum Kochen erwärmt, so erstarrt es bald, auch dann aber wird Chlorwasserstoff nicht entwickelt — mindestens ist eine Gasentwicklung nicht zu bemerken. Wird indessen die erstarrte Masse mehrere Stunden in Ruhe gelassen, bis der Ueberschuss von Chlorameisensäureäther durch freiwilliges Verdampfen weggegangen ist, so kann das Produkt auf das Urethan verarbeitet werden. Für Reinigung der Substanz eignet sich als Lösungsmittel gewöhnliche 50procentige Essigsäure am besten. Nach zwei Umkrystallisationen ist die Substanz ganz rein. Die Ausbeute fällt auch auf diese Weise ziemlich befriedigend aus.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>13</sub>	156	58.43	58.42 pCt.
H <sub>17</sub>	17	6.36	6.74 »
N	14	5.24	5.67 »
O <sub>5</sub>	80	29.97	— »
	267	100.00.	

Die Verbindung krystallisirt aus einer Essigsäurelösung in schönen, farblosen, platten Nadeln oder Prismen mit zugespitzten Enden, welche bei 167° C. unter starker Gasentwicklung schmelzen, wonach die Verbindung glasig erstarrt. Sie ist in kochender Essigsäure leicht, in kalter schwer löslich. In kochendem Wasser wird sie sehr schwer

unter Abscheidung eines Oeles gelöst. Nach mehreren Tagen setzt die Wasserlösung, die bei der Abkühlung gleich milchig wird, undeutlich entwickelte Krystalle ab. In Salzsäure ist die Verbindung unlöslich. Obwohl keine deutliche Chlorwasserstoffentwicklung bei der Bildung sich wahrnehmen liess, muss man wohl jedoch annehmen, dass die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gegangen ist:



*Dioxypropyldicarboxyldiphenylallophansäureäthyläther.*

Da ich anfangs zufolge ausgebliebener Chlorwasserstoffentwicklung annahm, dass der Chlorameisensäureäther nicht auf die Amidoxypropylbenzoësäure reagirte, liess ich die beiden Körper aufeinander in zugeschmolzenen Glasröhren reagiren. Dieser Versuch führte zur Bildung des vorliegenden Körpers.

Die Amidosäure wurde mit einem Ueberschusse von Chlorameisensäureäther während 2 Stunden auf 120—130° C. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres liess sich ein starker Druck erkennen und Chlorwasserstoff strömte massenhaft heraus. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser gemischt und die Mischung zur Trockne im Wasserbade verdampft. Dieses Verfahren wurde bis zur völligen Vertreibung des Chlorameisensäureäthers wiederholt. Ein fester Körper blieb übrig, der nicht unter 300° C. schmolz und sich in Alkohol sehr langsam löste und in Benzol und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war. Die Substanz wurde mit viel Wasser ausgekocht, um darin lösliche Nebenprodukte zu entfernen. Bei einer Bereitung wurde der Körper durch zwei Umkrystallisationen aus Alkohol gereinigt, woraus er sich sehr langsam in kleinen, undeutlichen Krystallen abschied; bei einer anderen aber durch Umkrystallisationen aus kochender Essigsäure, woraus er ebenso nur sehr langsam krystallisirt. Die Analyse 1 ist mit Präparat aus jener, 2 mit solchem aus dieser Bereitung ausgeführt.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	59.01	59.32	58.91 pCt.
H	5.74	5.98	5.90 »

Die Verbindung krystallisirt aus Essigsäure in schönen, glänzenden Tafeln, die bei 300° C. noch nicht schmelzen. Bei grösserer Erhitzung schmilzt der Körper unter starker Gasentwicklung und erstarrt bei der Abkühlung in Krystallen. Die Verbindung ist in Kalilauge löslich, fällt aber bei Zusatz von Salzsäure als ein weisser Niederschlag heraus. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist sie auch beim Kochen unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich sehr leicht und Wasser schlägt aus der Lösung einen Körper nieder,

der in rauchender Salzsäure, besonders in der Wärme, leicht löslich ist und auch beim Erkalten in Lösung bleibt. Wird er mit gewöhnlicher Salzsäure gekocht, so löst er sich auf, krystallisirt aber beim Erkalten in sehr kleinen, kurzen Prismen heraus. Der Körper gleicht der folgenden Verbindung und ist wahrscheinlich mit ihr identisch.

Das Allophansäurederivat wird nicht von salpetriger Säure, auch nicht beim Kochen, angegriffen.

#### Dioxypropyldicarboxyldiphenylharnstoff.

Bei mehreren Versuchen die Amidooxypropylbenzoësäure mit einem Ueberschuss von Chlorameisensäureäther längere Zeit (4 Stunden oder länger) auf 115—130° C. zu erhitzen, explodirten die Röhren immer. Wenn sie auch nicht während der Erhitzung zersprungen waren, gelang es mir doch niemals sie zu öffnen, ohne dass eine gewaltige Explosion mit totalem Verlust des Materials eintrat. Einleuchtend hatte eine secundäre Reaktion mit starker Gasentwicklung während der letzten Hälfte der Erhitzung stattgefunden. Diese Reaktion war wahrscheinlich von dem durch die erstere gebildeten Chlorwasserstoff veranlasst worden. Um den Verlauf dieser Reaktion studiren zu können, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Die Amidooxypropylbenzoësäure wurde während 4 Stunden mit einem Ueberschusse von Chlorameisensäureäther am Rückflusskühler gekocht. Chlorwasserstoff wurde langsam, aber reichlich entwickelt. Das Produkt wurde zur Trockne im Wasserbade verdampft und der Rückstand vielfach nach Zusatz von Wasser und später von Alkohol abgetrieben. Nachher blieb eine in der Wärme schmierige, halbflüssige Masse zurück, die beim Erkalten grösstentheils erstarrte. Dieselbe wurde mit Aether behandelt, der das Oel aufnahm und ein weisses, hochschmelzendes Pulver ungelöst lieferte. Dieses wurde nun mit rauchender Salzsäure gekocht, worin es sich langsam unter Gasentwicklung löst. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, bis der Chlorwasserstoff weggegangen war, und der Rückstand mit viel Wasser ausgekocht. Das Ungelöste wurde aus kochender Essigsäure krystallisirt und ergab so das reine Harnstoffderivat.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>21</sub>	252	60.58	60.59 pCt.
H <sub>24</sub>	24	5.77	5.93 »
N <sub>2</sub>	28	6.73	6.44 »
O <sub>7</sub>	112	26.92	— »
	416	100.00.	

Die Verbindung krystallisirt langsam aus Essigsäure in äusserst kleinen, glänzenden, kurzen Prismen oder Rhomboëdern, die bei sehr

hoher Temperatur schmelzen. Sie ist in kochender Essigsäure schwer löslich.

Bemerkenswerth ist, dass die Oxypropylgruppe in keiner von diesen Verbindungen durch Einwirkung von Salzsäure in die ungesättigte Propenylgruppe übergeführt wird.

Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1884.

### 321. A. Potilitzin: Ueber die Verdrängung des Chlors durch das Brom und über die von einer Wärmeabsorption begleiteten Reaktionen.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verdrängung des Chlors durch das Brom vollzieht sich, wie es meine Versuche gezeigt haben<sup>1)</sup>, nach einer einfachen Regel. Diese Regel besteht darin, dass bei der Einwirkung des Broms auf wasserfreie Chlormetalle im äquivalenten Verhältnisse und beim Erwärmen, die Quantität des durch das Brom verdrängten Chlors den Atomgewichten der Metalle direkt und den Quadraten ihrer Werthigkeiten umgekehrt proportional ist. Es ist also:

$$\frac{A}{BE^2} = \text{Const.},$$

wo A das Atomgewicht des Metalls, auf dessen Chlorverbindung das Brom einwirkt, B die Quantität des verdrängten Chlors in Procenten und E die Werthigkeit des Metalls bezeichnet.

Diese Regel ist das Resultat von Versuchen mit den Halogenverbindungen von 12 Elementen, deren Werthigkeiten zwischen 1 und 6 und deren Atomgewichte zwischen 7 und 207 variirten. Um die Regel noch weiter zu bestätigen und zu verallgemeinern, schien es mir von Interesse zu sein, dieselbe durch Versuche mit den Chlorverbindungen von Metallen mit gleichen Atomgewichten und gleichen Werthigkeiten zu prüfen. Folgt die Quantität des durch das Brom verdrängten Chlors der angeführten Regel und ist dieselbe nur durch das Atomgewicht und die Werthigkeit der Elemente bedingt, so muss sie bei den Chlorverbindungen von Metallen mit gleichen Atomgewichten und Werthigkeiten dieselbe bleiben.

Ich wählte zu Versuchen in dieser Richtung die Chlorverbindungen des Nickels und des Kobalts. Sie gehören zum Typus  $RX_2$ , sind

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. B. 8, S. 193; B. 11, S. 413; B. 13, S. 183, 289 und 413.